

TAKAGI

JP 2002-40659  
PUB Date 2/6/2002

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-40659

(P2002-40659A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 214/26		C 0 8 F 214/26	2 H 0 9 6
220/00		220/00	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	C E R	C 0 8 J 7/00	C E R Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/3477		C 0 8 K 5/3477	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-224069(P2000-224069)

(22) 出願日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(71) 出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 高木 良博

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ  
イルムオーリン株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、絶縁性、平坦性、耐熱性、耐溶剤性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物、更には、上記諸特性と同時に低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物及びその処理方法を提供すること。

【解決手段】テトラフルオロエチレン、カルボキシル基を含有するモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させることにより得られるフッ素含有共重合体、メラミン架橋剤及び光酸発生剤を含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。前記ネガ型感光性樹脂組成物を、塗布、露光、アルカリ現像後、超高圧マイクロジェットで水洗することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物の処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、カルボキシル基を含有するモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させることにより得られるフッ素含有共重合体、メラミン架橋剤及び光酸発生剤を含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】 前記フッ素含有共重合体がテトラフルオロエチレン：カルボキシル基を含有するモノマー：前記共重合可能なモノマー＝30～80：10～60：10～40（モル比）で共重合してなることを特徴とする請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のネガ型感光性樹脂組成物を、塗布、露光、アルカリ現像後、超高压マイクロジェットで水洗することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なネガ型感光性樹脂組成物に関し、特にミクロなパターン構造を形成することのできる感光性樹脂組成物、さらに詳しくは、半導体集積回路（IC）、液晶ディスプレイ（LCD）用薄膜トランジスタ（TFT）回路等の回路製造用のマスクを作成するためのネガ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜等の永久膜形成材料としても好適な感光性樹脂組成物及びその処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、LCD用TFT、IC等の電子部品の製造においては、サブミクロン以下の高解像度を有するとともに高感度を有するレジストが強く要望されている。

【0003】例えばICシリコンウェハのウェットエッチング方式で形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が必要とされる。またイオンインプラ工程等が加わる場合には、高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。

【0004】一方、1画素ごとにTFTを組み込んだアクティブマトリクス型LCD（AM-LCD）は、その応答速度の早さから、表示画面の大面积化が望まれている。このようなAM-LCDのTFT回路の形成にも、ICの場合と同様にレジストが用いられている。

【0005】さらにLCDや他の電子部品の製造する際には、層状に配置される配線間を絶縁するための層間絶縁膜やカラーフィルタ用保護膜等の永久膜を形成しなければならない。このような膜は、従来、熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されているが、レジストと同様の組成物で形成しようとする試みが行われている。しかし、層間絶縁膜形成は、必要な工程数が多く、層間絶縁膜に要求される諸特性、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、絶縁性等を良好に確保

することが困難であった。また、上述のようにデバイスの高密度化に伴い、応答速度をより向上させるためには、層間絶縁膜素材により低誘電性が要求されてきているが、上記のような従来のネガ型レジストでは、それら諸特性と低誘電性とを両立させる点で充分満足のいくものではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、絶縁性、平坦性、耐熱性、耐溶剤性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物、更には、従来、上記諸特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物及びその処理方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の感光性樹脂組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

（1）テトラフルオロエチレン、カルボキシル基を含有するモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させることにより得られるフッ素含有共重合体、メラミン架橋剤及び光酸発生剤を含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

（2）前記フッ素含有共重合体がテトラフルオロエチレン：カルボキシル基を含有するモノマー：前記共重合可能なモノマー＝30～80：10～60：10～40（モル比）で共重合してなることを特徴とする上記（1）記載のネガ型感光性樹脂組成物。

（3）上記（1）または（2）記載のネガ型感光性樹脂組成物を、塗布、露光、アルカリ現像後、超高压マイクロジェットで水洗することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物の処理方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明のネガ型感光性樹脂組成物について詳述する。まず該本発明のネガ型感光性樹脂組成物に配合される各成分について説明する。

## 〔I〕フッ素含有共重合体

本発明に使用されるフッ素含有共重合体は、テトラフルオロエチレン（モノマーaともいう）、カルボキシル基を含有するモノマー（モノマーbともいう）及びこれらと共重合可能なモノマー（モノマーcともいう）を共重合させることにより得られる。モノマーaは、 $\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_2$ で示される常温、常圧で気体のモノマーである。モノマーbは、カルボキシル基を含有し、モノマーa、bと共重合可能なものであれば、特に制限されない。例えば、クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類；フマル酸ビニル、マレイン酸ビニル、コハク酸ビニル、フタル酸ビニルなどの多価カルボン酸ビニルエステル類；フマル酸メチル、マレ

イン酸エチルなどの多価不飽和カルボン酸モノエステル類を挙げることができる。中でもクロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。尚、アクリル酸、メタクリル酸の両者を総称して(メタ)アクリル酸とも記す。モノマーcは、モノマーa、bと共重合可能であれば、特に制限されず、任意のものが使用される。具体的には、アルキルビニルエーテル、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等；シクロアルキルビニルエーテル類、例えば、シクロプロピルビニルエーテル、シクロブチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘプチルビニルエーテル、ノルボルニルビニルエーテル等；カルボン酸ビニルエステル類、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等； $\alpha$ -オレフィン系、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド等；(メタ)アクリル酸エステル類、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート(メチルアクリレート及びメチルメタクリレートを総称して(メタ)アクリレートと記す。その他の例についても同様である。)、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、また、単独で使用してもよいし、2種以上の単量体を混合して使用してもよい。また、その構成水素原子の一部乃至全部(ただし、エチレンは除く)がフッ素原子で置換されたものでもよい。モノマーcの中では、アルキルビニルエーテル、或いはシクロアルキルビニルエーテル類( $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})$ )：Rはアルキル基またはシクロアルキル基を示す。)が好ましく、そのRとしては、炭素数1~12のものが好ましい。

【0009】フッ素含有共重合体の上記モノマー成分の組成は、モル比で、モノマーa：モノマーb：モノマーc=30~80：10~60：10~40であり、好ま

しくは20~70：15~50：15~30である。また、フッ素含有共重合体の質量平均分子量は、好ましくは4000から30,000、更に好ましくは6000~25,000の範囲である。また、フッ素含有共重合体中のフッ素原子含有量は、20~70質量%が好ましい。上記範囲を外れると本発明のネガ型感光性樹脂組成物硬化膜の前記種々の物性を全て満足することが困難となる。

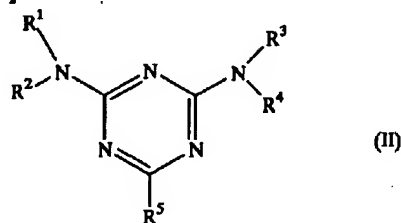
【0010】フッ素含有共重合体はポリマー合成の分野で知られる方法で合成することができる。具体的には、ラジカル重合開始剤の存在下に行うことができ、気相重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法および溶液重合法等が挙げられる。また、重合操作も、回分式、半連続式、連続式など目的に応じて適宜選択することができる。フッ素含有共重合体は、本発明の感光性樹脂組成物中に、3~35質量%含有されることが好ましく、より好ましくは5~30質量%である。

【0011】〔II〕メラミン架橋剤

本発明に用いられるメラミン架橋剤は、感光時または加熱時に前記フッ素含有共重合体のカルボキシル基などの官能基と光酸発生剤からの酸存在下に反応し、結合する機能を有するものであれば、特に制限されるべきではないが、好ましくは、下記式(II)で表される化合物が挙げられる。

【0012】

〔化1〕



(II)

【0013】式(II)中、 $\text{R}^5$ は、 $-\text{NR}^{51}\text{R}^{52}$  ( $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ は、各々水素又は $-\text{CH}_2\text{OR}^{53}$  ( $\text{R}^{53}$ は水素又は炭素数1~6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。))を示す。又はフェニル基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、各々水素又は $-\text{CH}_2\text{OR}^{53}$  ( $\text{R}^{53}$ は水素又は炭素数1~6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。))を示す。上記 $\text{R}^{53}$ のアルキル基またはシクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。本発明に使用される式(II)で表されるメラミン架橋剤の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン ( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ は、各々 $-\text{CH}_2\text{OH}$ )及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン ( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ は、各々 $-\text{CH}_2\text{OR}^{53}$ 、かつ $\text{R}^{53}$ は好ましくは炭素数1~3)、部分メチロール化メラミン

( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$ から選択される1〜5個は $-CH_2OH$ でかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体(好ましくは $R^{53}$ は炭素数1〜3)、テトラメチロールベンゾグアナミン( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ は各々 $-CH_2OH$ で、 $R^5$ はフェニル基)及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン(好ましくは $R^{53}$ は炭素数1〜3)、部分メチロール化ベンゾグアナミン

( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ から選択される1〜3個は $-CH_2OH$ でかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体(好ましくは $R^{53}$ は炭素数1〜3)、あるいは上記化合物のオリゴマー(好ましくは、単量体2〜5個)等を挙げることができる。本発明は、メラミン架橋剤と共にそれと同じ機能を有する熱硬化剤を併用することができる。併用することができる熱硬化剤としては、エポキシ系化合物、フェノール系化合物、アゾ系化合物、イソシアネート系化合物等が挙げられる。例えば、エポキシ系化合物としては、感光性樹脂組成物の耐熱性、基板との密着性を向上させる機能を有しているものが好ましく、分子中に平均して1個以上のエポキシ基をもつ化合物を含むことができる。このエポキシ系化合物は、低分子のものから高分子のものまで特に制限はなく、加熱処理により、硬化物を与える化合物が好ましい。例えば、低分子型としては、 $n$ -ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA(またはF)のグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、 $\alpha$ -フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタンジエンオキサイド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環式エポキシ等が挙げられる。また、高分子型としては、エポコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポコート807(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポコート152、同154(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN201、同202(商品名;日本化薬(株)製)などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1

027(商品名;日本化薬(株)製)、エポコート180S75(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、CY-175、同177、同179、アルダライトCY-182、同192、184(商品名;チバガイギー(株)製)、ERL-4234、4299、4221、4206(商品名;U. C. C社製)、ショーダイン509(商品名;昭和電工(株)製)、エピクロン200、同400(商品名;大日本インキ(株)製)、エポコート871、同872(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)、ED-5661、同5662(商品名;セラニーズコーティング(株)製)などの環状脂肪族エポキシ樹脂、エポライト100MF(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピオールTMP(日本油脂(株)製)などの脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。また、上記エポキシ系化合物は、ネガ型感光性樹脂組成物の耐熱性、基板との密着性を向上させるために、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものを含んでいることが好ましい。メラミン架橋剤を含む熱硬化剤は、フッ素含有共重合体に対して2〜50質量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは4〜40質量部である。配合量が少なすぎると感度が低下し、現像不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎると絶縁性や塗膜性が悪くなる場合がある。メラミン架橋剤は、全熱硬化剤中に50〜100質量%含むことが好ましい。

#### 【0014】〔III〕光酸発生剤

本発明で用いられる光酸発生剤としては、光により直接若しくは間接的に酸を発生するものであれば特に限定されるものでなく、具体的には、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルトシレート、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ベンジルスルホネート、ニトロベンジルスルホネート、ベンジルカルボネート、ニトロベンジルカルボネート、ジニトロベンジルカルボネートや、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-プロピル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3, 5-ジメトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3, 5-ジエトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3, 5-ジプロポキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]

ル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エチニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)エチニル]-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン等のトリアジン化合物、 $\alpha$ -(p-トルエンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(p-クロロベンゼンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロベンゼンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(2-クロロベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-2-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -[(4-トルエンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 $\alpha$ -[(ドデシルベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 $\alpha$ -(トシルオキシイミノ)-3-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(イソプロピルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(n-ブチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(イソプロピルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル等のオキシムスルホネート化合物等が挙げられる。中でも、 $\alpha$ -(p-トルエンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリルなど、オキシムスルホネート化

合物は、透明性に優れ、かつ光酸発生剤としての性能が高く、溶剤を用いる場合においても溶解性が良好であり、液晶パネル等の層間絶縁膜に使用し、液晶組成物と隣接した場合であっても、ハロゲン原子等の浸潤がなく、液晶組成物を変質させることが少ないため好ましく用いることができる。

【0015】この光酸発生剤は、フッ素含有共重合体100質量部に対して通常、0.5~20質量部、好ましくは1~15質量部、更に好ましくは、1~10質量部である。配合量が少なすぎると架橋硬化不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎると現像時の光未照射部でも架橋反応が進行し、現像不良が起きてしまう場合がある。

【0016】本発明では、ネガ型感光性樹脂組成物の塗布性の向上たとえばストリーション(塗布すじあと)の防止、また塗膜の現像性を向上させ、平坦性の更なる改善のために界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、同F172、同F173、同F177(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロ-No. 57、95(共栄社油脂化学工業(株)製)などが挙げられる。これら界面活性剤の中でもフッ素系界面活性剤が好ましい。

【0017】これらは2種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、ネガ型感光性樹脂組成物中の全量を100質量部とすると、2質量部以下好ましくは1質量部以下の量で含有していてもよい。

【0018】また本発明に係る感光性樹脂組成物は、基板との密着性を向上させるために接着助剤を含んでもよい。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。官能性シランカップリング剤としては、下記のもの为例示されるが、中でもS3及びS4が好ましい。

S1. ビニルトリエトキシシラン:  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$

$(OC_2H_5)_3$ 

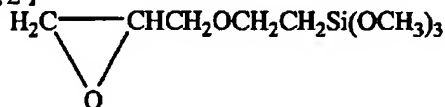
S2. ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン:

$$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$$

S3.  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン:

【0019】

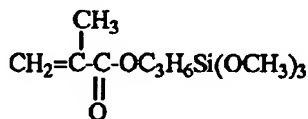
【化.2】



【0020】S4.  $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリ  
メトキシシラン:

【0021】

【化3】



【0022】S5.  $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン： $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0023】更に、本発明の感光性樹脂組成物においては、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料等を添加することもできる。

【0024】本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、フッ素含有共重合体、メラミン架橋剤及び酸発生剤、更に必要に応じて上記成分等を溶媒に溶解して調製される。

【００２５】本発明に使用される溶媒としては、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノエチルエーテル、エチレンジグリコールモノプロピルエーテル、エチレンジグリコールモノブチルエーテル、エチレンジグリコールジメチルエーテル、エチレンジグリコールジエチルエーテル、エチレンジグリコールジプロピルエーテル、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノエチルエーテル、プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル、プロピレンジグリコールモノブチルエーテル、プロピレンジグリコールジメチルエーテル、プロピレンジグリコールジエチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノエチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノフェニルエーテル、ジエチレンジグリコールジメチルエーテル、ジエチレンジグリコールジエチルエーテル、ジエチレンジグリコールメチルエチルエーテル、エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレンジグリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレンジグリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレンジグリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコ

10

20

30

40

50

ルモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコ  
 ルモノフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコ  
 ールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコ  
 ールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコ  
 ールモノプロピルエーテルアセテート、2-メトキシブ  
 チルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-  
 メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシ  
 ブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルア  
 セテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテ  
 ート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチ  
 ルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-  
 メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルア  
 セテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチ  
 ル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-  
 メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メト  
 キシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペ  
 ンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジ  
 エチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブ  
 チルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、  
 プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン  
 酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキ  
 シプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エ  
 チル、2-ヒドロキシ-2-メチル、メチル-3-メト  
 キシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネ  
 ート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-  
 3-プロポキシプロピオネート、プロピル-3-メトキ  
 シプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピ  
 オネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-  
 ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸メチ  
 ル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢  
 酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸メチル、炭酸エチル、  
 炭酸プロピル、炭酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビ  
 ン酸エチル、ビルビン酸プロピル、ビルビン酸ブチル、  
 アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチル  
 エーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテ  
 ル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチ  
 ル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、ベンゼ  
 ン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノー  
 ル、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノ  
 ール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエ  
 チレングリコール、グリセリン等を挙げることができ  
 る。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにしてパターンを形成することができる。先ず、各成分を、例えばその固形分の濃度が5〜60質量%となるように溶媒に溶解して、これを孔径0.2〜10 $\mu$ m程度のフィルターで濾過することにより本発明の感光性樹脂組成物溶液を調製する。そして、この本発明の感光性樹脂組成物溶液をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、プリベークを行うことにより

溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に対して放射線照射処理を行った後、現像処理を行って放射線未照射部分を除去することによりパターンが形成される。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物溶液を基板に塗布する方法としては、回転塗布法、流し塗布法、ロール塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件は、例えば加熱温度が50～150℃、加熱時間が30秒間～600秒間である。放射線照射処理に使用される放射線としては、超高压水銀燈等からの紫外線、波長365nmのi線、波長405nmのh線、436nmのg線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線が挙げられる。

【0028】現像処理に用いられる現像液としては、好ましくは、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノナン等が溶解されてなるアルカリ水溶液が挙げられる。また、このアルカリ水溶液等に、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤が適量添加されてなるものを使用することもできる。現像処理時間は、例えば10～300秒間であり、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。アルカリ現像後、流水洗浄によるリンス処理を行うが、リンス処理としては、超高压マイクロジェットで水洗することが好ましい。

【0029】超高压マイクロジェットは、高压噴射装置から水が噴射される。超高压マイクロジェットの印加圧力は、通常、30～350kgf/cm<sup>2</sup> (2.9～34.3MPa)、好ましくは50～250kgf/cm<sup>2</sup> (4.9～24.5MPa) のものを指す。該印加圧力は、ノズルの形状によって選定され、本発明では、猫目型ノズル(断面が凹レンズ状)が好ましい。超高压マイクロジェットの噴射角は、水洗作用に大きな影響を及ぼす。感光性樹脂組成物の面に対して垂直である場合が、もっとも水洗作用は強い。一方、非感光部の組成物の除去は、単に水洗作用が強いだけでは不十分で、機械的な水の衝撃によって不要の組成物を基板から除去しなければならないが、そのためには噴射方向は基板に対して垂直方向が最も良いが、またその垂直方向と基板への噴射

方向とのなす角度が、±0～20度ほどとして基板の進行方向に対して前または後ろに噴射してもよい。

【0030】また、本発明の経済的な実施形態として連続水洗を採用するのが实际的であるが、その場合に感光性樹脂組成物層の幅方向に水が均等に行きわたるように、扇型のひろがりをもって噴射する噴射ノズルを単独または扇のひろがり方向に複数配列し、その扇面状の噴射の方向に対して直角方向に感光性樹脂組成物を定速移動しながら水の噴射部分を通過する方法をとって連続水洗処理を行うことが好ましい。

【0031】本発明の方法では、非露光部層の深部でも効果的に除去されるので、層厚の大きな一般には除去しにくい組成物にも使用することも可能であり、プロファイルの良好なパターンを形成させることができる。

【0032】上記の噴射圧、衝撃角度、水流ひろがり形状など本発明の目的を満たすための機能を有して特に好ましく使用できる高压噴射装置は、超高压ジェット精密洗浄システムAFシリーズ(旭サナック(株))が挙げられる。中でも相対的に高压な噴射用にはAF5400Sが、相対的に低压な噴射用にはAF2800IIが、適している。しかしながら、上記の噴射印加圧、衝撃角度及び水流ひろがり形状等を有する装置であれば、この機種に限定されず、本発明の感光性樹脂組成物の処理方法の水洗手段に適用できる。

【0033】本発明では、超高压マイクロジェットの効果が強力にかつ深部に及ぶので、水による水洗で非パターン部が実質的に除去される。

【0034】パターン化されている樹脂組成物は、上記水洗処理の後、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾し、必要に応じて例えば紫外線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オープン等の加熱装置によりポストベークを行う。ポストベークの条件は、通常、例えば110～240℃の温度で3分～2時間でよい。このようにして硬化したパターン状薄膜が基板の上に形成される。こうして得られるパターン状薄膜の比誘電率は3.5以下、好ましくは3.0以下である。また、該パターン状薄膜は、高解像度、低誘電率であって、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度、硬度等の物性に優れる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜等に有用であり、特に液晶表示素子、集積回路素子及び固体撮像素子の層間絶縁膜に有用である。

【0035】

【実施例】以下、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。用いるフッ素含有共重合体は、表1に記載のものである。

【0036】

【表1】

表1

フッ素含有 共重合体	質量平均 分子量	モノマーa	モノマーb		モノマーc	
		量 (モル%)	種類	量 (モル%)	種類	量 (モル%)
F1	10000	40	クロトン酸	30	エチルビニル エーテル	30
F2	10000	50	クロトン酸	30	エチルビニル エーテル	20
F3	10000	60	クロトン酸	30	エチルビニル エーテル	10
F4	10000	65	クロトン酸	30	エチルビニル エーテル	5
F5	15000	50	クロトン酸	30	メチルビニル エーテル	20

## 【0037】実施例1

フッ素含有共重合体(F1)100質量部、ヘキサメトキシメチロールメラミン30質量部、光酸発生剤として $\alpha$ -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル5質量部を全体の固形分濃度が30質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後、攪拌溶解して、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0038】これを、ガラス基板(コーニング7059)上に膜厚が、5 $\mu$ mとなる様、塗布した後、ホットプレート上で、100℃、2分間乾燥させ、8 $\mu$ mのL/Sパターンをマスクを通して、超高圧水銀燈を用いて80mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光を行い、0.5質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドアルカリ溶液にて、25℃で20秒間現像し、水洗、乾燥して、プロファイルの優れた微細パターンを得た。その後、220℃で30分間加熱硬化させた。水洗は、試料を5mm/secの一定速度で試料台上を搬送させながら、高圧噴射装置として超高圧ジェット精密洗浄システムAF5400S(旭サナック(株)製)を使用して扇状に広がる薄層の水噴射を試料に施した。超高圧マイクロジェットは、扇状の噴射面が、試料の進行方向に直角であり、かつ試料面に垂直な方向に噴射した。また、そのときの超高圧マイクロジェットの印加圧力は、150kgf/cm<sup>2</sup>(14.7MPa)とした。

【0039】組成物の感光性、得られたパターン状加熱硬化膜の特性等を下記方法で評価した。

(1)比誘電率の測定：上記で得られた加熱硬化膜の比誘電率を、室温、1MHzの条件で誘電率測定装置(ヒューレットパッカード社製)を用いて測定した。比誘電率は、2.8であった。

## (2)耐熱性の評価

上記の加熱硬化膜の膜厚を測定した後、更に240℃のオープン内で30分間加熱した。そして、加熱処理後の膜厚を測定し、加熱硬化膜の残膜率を求めた。加熱による残膜率の変化はほとんどなかった。

## (3)耐溶剤性の評価

上記の加熱硬化膜を、温度80℃のジメチルスルフォキシドとモノエタノールアミンの混合液(体積比3:7)に12分間浸した後、水洗乾燥し、その後、膜厚を測定\*50

\*した。浸漬による膜厚変化はほとんどなかった。

## (4)平坦度の評価

上記の加熱硬化膜を、接触式の膜厚測定器を用いて表面粗さを測定した。Ra値で10オングストロームで平坦性は非常に良好であった。

## (5)耐熱変色の評価

上記の加熱硬化膜を、更に240℃のオープン内で30分間加熱した後、上記と同様な方法で、透過率を測定した。400nmの透過率の変化は1%であり、ほとんど変化が見られなかった。

## 【0040】実施例2～5

実施例1において、フッ素含有共重合体(F1)に代えて、F2～F5を用いた他は、実施例1と同様に実施例2～5のネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

## 実施例6

実施例3において、ヘキサメトキシメチロールメラミンに代えて、テトラメトキシメチロールベンゾグアナミンを同量用いた他は、実施例3と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

## 実施例7

実施例3において、 $\alpha$ -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリルに代えて、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジエトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジンを同量用いた他は、実施例3と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

## 比較例1

実施例1において、F1に代えてF1のモノマーa成分のみスチレンに変更して同F1のモノマーb及びcと共に合成した共重合体を同量用いた他は、実施例1と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0041】上記実施例2～7及び比較例1のネガ型感光性樹脂組成物を実施例1と同様に処理して得られたプロファイルの優れた加熱硬化膜の特性を上記方法で評価したところ、耐熱性、耐溶剤性、平坦度、耐熱変色については、どれも実施例1と同様であった。また、比誘電率については、表2に結果を示したが、比較例1を除きいずれも良好の範囲であった。

## 【0042】

## 【表2】

表2

	共重合体	比誘電率
実施例1	F1	2.81
実施例2	F2	2.72
実施例3	F3	2.63
実施例4	F4	2.52
実施例5	F5	2.74
実施例6	F3	2.61
実施例7	F3	2.60
比較例1	フッ素なし	3.90

【0043】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ性水溶液で現像でき、高解像度、高感度であり、しかも耐熱性、耐溶剤性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を好ましくは本発明の処理方法により容易に形成することができる。従って、本発明の感光性樹脂組成物は、半導体集積回路、液晶ディスプレイ用薄膜、トランジスタ回路等の回路製造用のマスクを作成するためのネガ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜、導波回路等の永久膜形成材料としても好適に使用することができる。

10

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

ターマコード(参考)

C08L 27/18

C08L 27/18

5F046

G03F 7/30

G03F 7/30

H01L 21/027

H01L 21/30

502R

569F

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA06 AA10 AA20  
 AB13 AB16 AB17 AD01 BE00  
 CB41 CB43 CC20 FA03 FA14  
 FA17  
 2H096 AA00 AA25 AA27 BA01 BA20  
 EA02 GA08 GA17  
 4F073 AA25 BA06 BA16 BA18 BA19  
 BB01 BB09 EA11 HA02  
 4J002 AA041 AA061 BD151 EU186  
 FD146 FD207 GP03  
 4J100 AA01R AB02R AC26P AE02R  
 AE03R AE04R AE09R AG02R  
 AG04R AG63Q AJ01Q AJ02Q  
 AJ08Q AL03R AL08R AL09R  
 AL10R AL36Q AM02R AM15R  
 BC22R BC27R BC43R CA05  
 JA37 JA38  
 5F046 LA14